

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3050921号
(P3050921)

(45) 発行日 平成12年6月12日 (2000.6.12)

(24) 登録日 平成12年3月31日 (2000.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

P I

A 2 3 L 1/304

A 2 3 L 1/304

A 6 1 K 31/685

A 6 1 K 31/685

33/00

33/00

33/06

33/06

33/10

33/10

請求項の数13(全 13 頁) 最終頁に

(21) 出願番号

特願平10-516387

(86) (22) 出願日

平成9年10月2日 (1997.10.2)

(86) 国際出願番号

P C T / J P 9 7 / 0 3 5 4 0

(87) 国際公開番号

W O 9 8 / 1 4 0 7 2

(87) 国際公開日

平成10年4月9日 (1998.4.9)

審査請求日

平成10年8月3日 (1998.8.3)

(31) 優先権主張番号

特願平8-283018

(32) 優先日

平成8年10月3日 (1996.10.3)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(31) 優先権主張番号

特願平9-54134

(32) 優先日

平成9年2月21日 (1997.2.21)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者

99999999

太陽化学株式会社

三重県四日市市赤堀新町9番5号

(72) 発明者

南部 宏樹

三重県四日市市赤堀新町9番5号

化学株式会社内

(72) 発明者

中田 勝康

三重県四日市市赤堀新町9番5号

化学株式会社内

(72) 発明者

坂口 展

三重県四日市市赤堀新町9番5号

化学株式会社内

(74) 代理人

99999999

弁理士 細田 芳徳

審査官

鈴木 恵理子

最終頁に

(54) 【発明の名称】

ミネラル組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酵素分解レシチンおよび水不溶性ミネラル (但し、カルシウムを除く) を含有してなる食品、医薬品、飼料又は化粧品用ミネラル含有組成物。

【請求項2】 酵素分解レシチンが、ホスホリパーゼAを用いて生成されるリゾホスファチシルコリン、リゾホスファチシルエタノールアミン、リゾホスファチシルイノシトールおよびリゾホスファチシルセリン、ならびにホスホリパーゼDを用いて生成されるホスファチジン酸、リゾホスファチジン酸、ホスファチシルグリセロールおよびリゾホスファチシルグリセロールからなる群より選

2

1又は2記載のミネラル含有組成物。

【請求項4】 水不溶性ミネラルが鉄又はマグネシウムである請求項1〜3いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項5】 水不溶性ミネラルが粒子径0.4μm以下の微粒子である請求項1〜4いずれか記載のミネラル組成物。

【請求項6】 さらに、非イオン界面活性剤を含有する請求項1〜5いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項7】 非イオン界面活性剤が、グリセリンエステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シロキサンエステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、

が3以上のポリグリセリンを70重量%以上含むポリグリセリンからなるポリグリセリン脂肪酸エステルである請求項7記載のミネラル含有組成物。

【請求項9】酸素分解レシチンの含有量が9.01重量%以上20重量%以下であり、水不溶性ミネラルの含有量が1重量%以上50重量%以下である、請求項1～8いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項10】水不溶性ミネラルが酵素分解レシチンの存在下で中和造塩させて得られるものである請求項1～9いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項11】水不溶性ミネラルの80体積%以上の粒子の粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下である請求項1～10いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項12】粉体状又は水を含む水分散体である請求項1～11いずれか記載のミネラル含有組成物。

【請求項13】請求項1～12いずれか記載のミネラル含有組成物を添加してなる食品。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、ミネラル組成物およびそれを含有してなる食品に関する。さらに詳しくは、分散性、特に水相中での分散性に優れたミネラル組成物およびそれを含有してなる食品に関する。

背景技術

一般に、水不溶性ミネラルは、通常1.5以上の高比重を有するため、水中で沈殿しやすい。したがって、該水不溶性ミネラルを水中で安定に分散させる際には、まず該水不溶性ミネラルを微粒子化させる必要がある。

水不溶性ミネラルを微粒子化させる方法としては、一般に、ボールミルやジェットミルを用いた物理的破砕方法が知られている。しかしながら、この方法では、数ミクロンオーダーの粒子径を有する微粒子を得ることが限界であるため、かかる微粒子を水中に安定して分散させることができない。

前記微粒子よりもさらに微細なサブミクロンオーダーの粒子径を有する微粒子を得る方法として、中和造塩反応を利用した化学的製造方法が数多く報告されている。この方法によれば、 $1/100$ ミクロンの粒子径を有する超微粒子を生成することが可能である。しかしながら、得られた超微粒子は、生成後、速やかに2次凝集し、ミクロンオーダーの粒子径を有する粗大粒子となるという問題がある。

この問題を解決する方法として、結晶セルロースや増粘多糖類を水中に添加することにより、該結晶セルロースや増粘多糖類の三次元網目構造中に、1次微粒子を吸着保持させる方法（特開昭56-117753号公報、特公昭57

ている。しかしながら、これらの方法は、いずれのとする水不溶性ミネラル以外の物質を多量に添必要があるため、分散液質が希釈されるとともに溶性ミネラルの分散性に著しく劣るという欠点がある。

この欠点を解決する方法として、水不溶性ミネ微粒子表面を有機酸やアルカリ剤で処理する方法（昭61-15645号公報）、ショ糖エステルなどの界面剤を水不溶性ミネラルの微粒子表面に吸着させる（特開昭63-173556号公報、特開平5-319817号などが開示されている。しかしながら、前者には溶性ミネラルを構成する金属イオンが水相に遊離いという欠点がある。また、後者には、殺菌の熱により、水不溶性ミネラルの微粒子表面に吸着面活性剤層が剥離したり、該微粒子の2次凝集かという欠点がある。

ところで、栄養素としてのミネラルは、一般にへの吸収性の低いものが多い。また、体内への吸良好なミネラルは、着色、臭いや味を有していた品中の他の成分と反応しやすいことのほか、消化に対する刺激性が高いなどの種々の欠点を有する。鉄の供給剤として、特開昭63-275460号公報、平3-10659号公報、特開平5-49447号公報および昭7-170953号公報には、天然由来の鉄素材である鉄、フェリチンまたはラクトフェリンが開示される。しかしながら、これらの鉄素材は、着色や特殊味を有するため、食品への利用が限定され、また臓器から抽出されるものであるため、その抽出に工程を必要とするので大量に製造することができない問題がある。

本発明の目的は、水不溶性ミネラルに結晶セルや油脂などを多量に必要とせず、加熱安定性が分散性に優れたミネラル組成物およびそれを含有し食品を提供することである。

また、本発明のもう1つの目的は、体内への吸高く、着色、臭い、味などがほとんどなく、食品の成分との反応性が低く、消化管粘膜に対する刺激小さいミネラル組成物およびそれを含有してなる提供することである。

本発明のこれらの目的および他の目的は、以下から明らかになるであろう。

発明の開示

本発明によれば、酵素分解レシチンおよび水不ネラル（但し、カルシウムを除く）を含有してなる品、医薬品、飼料又は化粧品用ミネラル含有組成びに前記ミネラル含有組成物を添加してなる食品される。

図面の簡単な説明

図2は、実施例4～6および比較例4～5で得られたピロリン酸第二鉄組成物懸濁液を用いて得られた鉄剤を授与したのち、血清中の血清鉄濃度の経時的变化を示すグラフである。

図3は、実施例6で得られた組成物Vおよび比較例4で得られた対照品Dの粒径分布を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のミネラル組成物は、酵素分解レシチンおよび水不溶性ミネラルを含有したものである。

本発明のミネラル組成物には、酵素分解レシチンが含有されているので、水不溶性ミネラルの分散性に優れたものである。

本発明に用いられる酵素分解レシチンとしては、植物レシチンまたは卵黄レシチンをホスホリパーゼAによって脂肪酸エステル部分を限定的に加水分解することによって得られるリゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミン、リゾホスファチジルイノシトールおよびリゾホスファチジルセリンを主成分とするモノアシルグリセロール脂質、ならびにホスホリパーゼDを用いて生成されるホスファチジン酸、リゾホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロールおよびリゾホスファチジルグリセロールからなる群より選ばれた少なくとも1種を好適に使用しうる。それらの中では、リゾホスファチジルコリン、リゾホスファチジルエタノールアミンおよびリゾホスファチジルセリンが好ましく、リゾホスファチジルコリンがより好ましい。酵素分解に用いるホスホリパーゼは、豚膵臓などの動物起源、キャベツなどの植物起源、カビ類などの微生物起源などの由来を問わず、ホスホリパーゼAおよび/またはD活性を有するものであればよい。

前記酵素分解レシチンは、いずれも界面活性を有し、その親水基部分に等しくリン酸基を有しており、ショ糖脂肪酸エステルやグリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤と比較して、水不溶性ミネラル表面の吸着脱離力が著しく強い性質を有している。そのため、水不溶性ミネラルの微粒子表面に熱的に安定な酵素分解レシチンの吸着界面層が形成され、加熱処理を施した際にも剥離することがなく、効果的に2次凝集が抑制され、その結果、良好な水不溶性ミネラルの分散性が得られる。

なお、酵素分解レシチンを単独で使用しても十分な水不溶性ミネラルの分散性が得られる。しかしながら、前記酵素分解レシチンと、オレイン酸ナトリウムなどの金属石鹸、ノニルフェニルエーテルなどのアルキルエーテル系界面活性剤、Tweenなどのポリオキシエチレン付加型界面活性剤、非イオン界面活性剤、キラヤやユッカフ

るので、好適に使用しうるものである。前記非イオン界面活性剤は、通常、本発明のミネラル組成物中に20重量%の範囲内で含まれるように使用されることましい。

前記非イオン界面活性剤としては、特に限定か
該非イオン界面活性剤は、水中で解離しない水酸一
テル結合を親水基として有することが好ましい。
る非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリク
ン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、グリ
脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エ
ル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリ
脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステルな
げられる。それらのなかでは、ポリグリセリン脂
エステルが好ましく、重合度が3以上のポリグリセ
70重量%以上含むポリグリセリンからなるポリク
ン脂肪酸エステルがより好ましく、重合度3～1
グリセリンを70重量%以上含むポリグリセリンか
ポリグリセリン脂肪酸エステルが特に好ましい。

前記ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリク
ンと脂肪酸とのエステルをいい、そのエステル化
特に限定がない。脂肪酸の種類には、特に限定か
本発明においては、該脂肪酸は、炭素数が6～2
しくは8～18、さらに好ましくは12～14である飽
和脂肪酸の直鎖または分子鎖中に水酸基を有する
好ましい。

前記ポリグリセリン脂肪酸エステルの製法につ
は、特に限定がなく、脂肪酸と、ポリグリセリン
もしくはアルカリ触媒の存在下または触媒の非存
で、水を除去しながら、200℃以上まで加熱する
よってエステル化する方法、脂肪酸の代わりにそ
応する酸塩化物または酸無水物を使用し、ピリジ
の適当な有機溶剤中で、該酸塩化物または酸無水
リグリセリンとを反応させる方法、ポリグリセリ
らかじめアセタール化などの化学的処理を施し、
ル化後に、得られたアセタールを除去することに
副生成物の発生を抑制する方法、必要最小限の水
した非水反応系（有機溶剤系）で酵素を用い、オ
セリンを選択的にエステル化させる方法などがあ
れ、それらの中から適宜選択して使用することか
る。

前記ポリグリセリン脂肪酸エステルに含まれる
分は、適宜分餾、除去すればよい。かかる成分は
は、減圧下での蒸留、分子蒸留、水蒸気蒸留など
方法、適当な有機溶剤による抽出法、吸着剤やケ
剤を充填したカラムクロマトグラフィ法などに
去することができる。また、これらの方法の中で
同様の効果を得る。有機溶剤は、例えば、トルエン、

とにより、容易に目的の成分を得ることができる。前記有機溶剤としては、水に不溶のものであればよい。かかる有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、石油エーテル、ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、グリセリントリカブレートなどの低分子量の油脂類などがあげられる。

前記ポリグリセリン脂肪酸エステルを構成するポリグリセリンの組成には、特に限定がない。本発明においては、前記ポリグリセリンには、重合度が3以上であるポリグリセリンが70重量%以上含まれていることが好ましく、重合度が3~10であるポリグリセリンが70重量%以上含まれていることがより好ましい。また、エステル化率は、特に限定がないが、10~80%、好ましくは10~60%、さらに好ましくは10~30%であることが望ましい。

また、本発明においては、グリセリンの重合度が2以上、好ましくは3~10、さらに好ましくは3~5であるポリグリセリンの含有量が70重量%以上であるポリグリセリンを構成成分とするポリグリセリン脂肪酸エステルは、酵素分解レシチンと併用した場合には、水不溶性ミネラルの分散性が極めて良好となる。この場合、前記ポリグリセリン脂肪酸エステルの構成成分として用いられる脂肪酸の炭素数は、6~22、好ましくは8~18、さらに好ましくは12~14であることが望ましい。

前記ショ糖脂肪酸エステルとしては、該ショ糖脂肪酸エステルの構成成分である脂肪酸が炭素数12~22の飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸であり、かつ平均置換度が1~2.5であるショ糖脂肪酸エステルを好適に使用することができる。ここで、平均置換度とは、ショ糖1分子にエステル化された脂肪酸の平均結合数をいう。

前記グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンと脂肪酸とのエステルまたはグリセリンと油脂とのエステル交換によって得られたモノグリセリド、ジグリセリドおよびトリグリセリドの混合物などがあげられる。前記モノグリセリド、ジグリセリドおよびトリグリセリドの混合物は、用途に応じて、分子蒸留法やカラム法による分餾精製処理を施すことにより、モノグリセリドの含量を高められていてもよい。

前記プロピレングリコール脂肪酸エステルは、プロピレングリコールと脂肪酸とのエステル化反応またはプロピレングリコールと油脂とのエステル交換反応によって得られたモノエステルおよびジエステルからなるものである。

前記ソルビタン脂肪酸エステルは、甘味料であるソルビトールの脱水物であるソルビタンと脂肪酸とのエステルである。

前記グリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、

糖類、ポリビニルアルコールや、酢酸ビニルとオルアルコールとの共重合体などの親水性高分子化用することでも水不溶性ミネラルの分散性を向上することができる。しかしながら、酵素分解レシチンられていなければ、水不溶性ミネラルの2次凝集することによって分散性を充分に向上させることがない。

本発明に用いられる水不溶性ミネラルには、特がない。かかる水不溶性ミネラルとしては、例えば、鉄、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、銅などがられる。これらの中では、鉄、カルシウムおよびマグネシウムが好ましく、鉄がより好ましい。

前記水不溶性ミネラルの形態としては、無機塩類などが一般にあげられる。

前記無機塩類としては、例えば、鉄塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩、銅塩、セレン塩などがられる。これらの無機塩は、それぞれ単独でまたは上を混合して用いることができる。

前記鉄塩としては、例えば、塩化鉄、水酸化鉄、炭酸鉄、乳酸鉄、ピロリン酸第二鉄、リン酸鉄、硫酸鉄、オロチン酸鉄、クエン酸鉄、クエン酸鉄塩、グルコン酸鉄、トレオニン鉄、フマル酸鉄などがられる。それらのなかでは、ピロリン酸第二鉄およびクエン酸鉄塩は、本発明において使用しうるものである。

前記カルシウム塩としては、例えば、塩化カルシウム、クエン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、乳酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、リン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、ウニ殻カルシウム、貝殻カルシウム、カルシウム、牛骨カルシウム、魚骨カルシウム、カルシウム、乳清カルシウム、卵殻カルシウムなどがられる。それらのなかでは、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸カルシウム、牛骨カルシウム、貝殻カルシウム、乳清カルシウムおよび卵殻カルシウムは、本発明において好適に使用しうるものである。

前記マグネシウム塩としては、例えば、酢酸マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、ピロリン酸マグネシウム、硫酸マグネシウムなどがあげられる。それらのなかでは、水酸化マグネシウムおよびピロリン酸マグネシウムは、本発明において好適に使用しうるものである。

前記亜鉛塩としては、例えば、硫酸亜鉛、グルコン酸亜鉛などがあげられる。それらのなかでは、硫酸亜鉛は、本発明において好適に使用しうるものである。

本発明の組成物は、例えば、食品、化粧品、医薬品、工業用材料などに用いられる。

前記セレン塩としては、例えば、亜セレン酸ナトリウム、セレノメチオニン、セレノシステインなどがあげられる。それらのなかでは、セレノメチオニンは、本発明において好適に使用しうるものである。

本発明に用いられる水不溶性ミネラルの水不溶性には特に限定がないが、味、食品成分との反応性、消化管粘膜刺激性などの観点から、25℃水中における溶解度積が 1.0×10^{-7} 以下の水不溶性ミネラル、なかでも25℃水中における溶解度積が 1.0×10^{-7} 以下の金属塩が好ましい。該25℃水中における溶解度積が 1.0×10^{-7} 以下の金属塩は、例えば、コロイドとして用いることができる。

前記25℃水中における溶解度積が 1.0×10^{-7} 以下の金属塩の具体例としては、例えば、塩化銀 (AgCl 、25℃水中の溶解度積： 1.0×10^{-10})、ピロリン酸銀 ($\text{Ag}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、25℃水中の溶解度積： 1.0×10^{-12})、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-12})、リン酸アルミニウム (AlPO_4 、25℃水中の溶解度積： 5.8×10^{-19})、硫酸バリウム (BaSO_4 、25℃水中の溶解度積： 1.0×10^{-10})、リン酸バリウム ($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 5.0×10^{-19})、炭酸バリウム (BaCO_3 、25℃水中の溶解度積： 5.1×10^{-9})、ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-19})、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-19})、炭酸カルシウム (CaCO_3 、25℃水中の溶解度積： 4.7×10^{-9})、水酸化第一鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、25℃水中の溶解度積： 8.0×10^{-10})、リン酸第一鉄 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 1.3×10^{-12})、ピロリン酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-12})、炭酸第一鉄 (FeCO_3 、25℃水中の溶解度積： 3.5×10^{-11})、水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、25℃水中の溶解度積： 1.1×10^{-11})、ピロリン酸マグネシウム ($\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、25℃水中の溶解度積： 2.5×10^{-12})、塩化第一銅 (CuCl 、25℃水中の溶解度積： 3.2×10^{-7})、炭酸第二銅 (CuCO_3 、25℃水中の溶解度積： 2.5×10^{-10})、水酸化マンガン ($\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、25℃水中の溶解度積： 1.6×10^{-12})、硫酸マンガン (MnSO_4 、25℃水中の溶解度積： 1.0×10^{-11})、水酸化ニッケル ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、25℃水中の溶解度積： 2.7×10^{-11})、リン酸ニッケル ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 4.5×10^{-10})、硫酸鉛 (PbSO_4 、25℃水中の溶解度積： 1.7×10^{-8})、リン酸鉛 ($\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 1.5×10^{-12})、水酸化亜鉛 ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、25℃水中の溶解度積： 7.0×10^{-16})、ピロリン酸亜鉛 ($\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-16})などがあげられる。それらの金属塩類のなかでは、例えば、ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-19})、リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-19})、

25℃水中の溶解度積： 2.0×10^{-11} ）、水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ 、25℃水中の溶解度積： 1.1×10^{-11} ）、ピロリン酸マグネシウム（ $Mg_2P_2O_7$ 、25℃水中の溶解度積： 2.5×10^{-21} ）、塩化第一銅（ $CuCl_2$ 、25℃水中の溶解度積： 3.2×10^{-7} ）、硫酸マンガン（ $MnSO_4$ 、25℃水中の溶解度積： 1.0×10^{-13} ）などのリン酸塩、炭酸塩、およびカルシウム塩が好ましく、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、炭酸カルシウム、ピロリンカルシウムとされるピロリン酸塩、リン酸カルシウム、水酸化ナトリウムおよびピロリン酸マグネシウムがより好ましく、ピロリン酸第二鉄および炭酸カルシウムが最も好ましい。

ここで、溶解度積は、塩類の飽和溶液中における陽イオンと陰イオンのモル濃度（モル／リットル）の積より、一般的な溶解度との間には、下式の相関関係がある。

すなわち、金属塩類を MX 、 $(a$ および b はそれぞれ M および X の原子数を示す)、溶解度を S とする解度積 $\{K_{sp}\}$ は、式：

$$K_{sp} = [M]^{(a)} [X]^{(b)} = (aS)^^a \times (bS)^b = a^{a+b}$$

〔式中、〔 〕内はイオン濃度（モル／リットル）で表される。

炭酸カルシウム (CaCO_3) を例にとると、 CaCO_3 は、 4.7×10^{-9} であり、これを該式に当てはめる。

$$[\text{Ca}]^2 [\text{CO}_3]^{-1} = S^2 = 4.7 \times 10^{-9}$$

となり、 CaCO_3 の溶解度 S は、約 5.9×10^{-6} モル／
ル (5.9 ppm) であり、 CaCO_3 は水不溶性であるこ
ろ。

このことから、溶解度積が 1.0×10^{-7} よりも大い
量の溶解度は、約 3.2×10^{-7} モル/リットルとな
る。Q₂の溶解度と比較して150倍程度大きく、厳密な
の水不溶性とはいえず、水相の若干のpH変化によ
り不溶性ミネラル表面に遊離が生じて不安定になり
、酵素分解レシチンの吸着界面層の形成に随
うる。

これに対して、本発明においては、水不溶性ミ
が用いられており、該水不溶性ミネラルの2次漸
果的に抑制することができるので、水不溶性ミネ
1次粒子の形態が保持され、安定な分散性が得ら

前記水不溶性ミネラルの粒子径は、特に限定が、 $0.4\mu m$ 以下であることが分散性の観点からよく、また粒子全体のうちの80体積%以上の粒子が $0.2\mu m$ 以下を有することがより好ましい。かかる径を有する水不溶性ミネラルを得る方法としてはミキサー、ボールミル、ジェットミルなどを用いた粉砕方法、中和沈降法などが知られるが、それ

かかる中和造塩法としては、例えば、ピロリン酸第二鉄 ($\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$) のように、塩化第二鉄 (FeCl_2) とピロリン酸四ナトリウム ($\text{Na}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$) などの強酸と強塩基性塩との中和反応を用いる方法、炭酸カルシウム (CaCO_3) などの炭酸 (H_2CO_3) と水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) などの弱酸と強塩基性塩との中和反応を用いる方法などが知られている。かかる中和造塩法によれば、粒子径が0.01~0.1 μm の超微粒子が得られる。

本発明のミネラル組成物には、必要により、例えば、分散性または安定性を向上させるために、レシチンなどのリン脂質、クエン酸モノグリセライド、コハク酸モノグリセライド、酢酸モノグリセライド、シアセチル酒石酸モノグリセライド、乳酸モノグリセライドなどの有機酸モノグリセライドなどの添加剤を用いることができる。なお、前記レシチンとは、商品の一般名称であり、リン脂質の総称である。

本発明のミネラル組成物の製造方法については、特に限定がなく、例えば、水不溶性ミネラルとして金属塩水溶液に酵素分解レシチンを溶解させる方法、酵素分解レシチンの水溶液に、水不溶性ミネラルとして金属塩を分散させる方法などがあげられる。

本発明のミネラル組成物は、前記したように、酵素分解レシチンおよび水不溶性ミネラルを含有したものである。

本発明のミネラル組成物は、粉体状で使用するすることができるが、水を含む水分散体で使用することもできる。

この場合、本発明のミネラル組成物における酵素分解レシチンの含有量は、水不溶性ミネラルの分散性の観点から、0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上であることが望ましく、また食品に用いる際に、食品の風味に悪影響を与えないようにするために、20重量%以下、好ましくは15重量%以下であることが望ましい。

また、前記水不溶性ミネラルのミネラル組成物における含有量は、経済性の観点から、1重量%以上、好ましくは10重量%以上であることが望ましく、また添加時の流動性および操作性の観点から、50重量%以下、好ましくは30重量%以下であることが望ましい。

また、ミネラル組成物における水の含有量は、ミネラル組成物の分散安定性の維持と作業性の観点から、40重量%以上、好ましくは65重量%以上であることが望ましく、また経済性の観点から、80重量%以下、好ましくは75重量%以下であることが望ましい。

本発明のミネラル組成物に、前記他の成分を含有させる場合には、かかる他の成分のミネラル組成物における含有量は、本発明の目的が阻害されない範囲内で、適宜調整される。本発明のミネラル組成物の調製方法は、

例えば、パン、麺類などに代表される小麦粉加工食品、炊き込み飯などの米加工品、ビスケット、クッキー、キャンディ、チョコレート、せんべい、あられ、和菓子などの菓子類、豆腐、その加工食品などの工食品、清涼飲料、果汁飲料、乳飲料、乳酸菌飲料、アルコール飲料などの飲料類、ヨーグルト、バター、アイスクリーム、コーヒーホイー、ホイップクリーム、牛乳などの乳製品、醤油、ドレッシング、ソース、たれ、マーガリン、チーズなどの調味料、ハム、ベーコン、ソーセージ、畜肉加工食品、蕎麦、はんぺん、ちくわ、魚の住の水産加工食品、濃厚流動食、半消化栄養食、養食などの経口経腸栄養食などがあげられる。これらの食品に、炭酸カルシウムやピロリン酸第二物などの水不溶性の塩に代表される水不溶性ミネ含有した本発明のミネラル組成物を添加すること足しがちなカルシウム、鉄分などの栄養補給、強なうことができる。特に、飲料を中心とする液体においては、従来、水不溶性の塩の添加は、水不溶性が速やかに沈降することから、その応用範囲に狭かったが、本発明のミネラル組成物を用いたは、風味に優れ、化学的にも安定な状態でミネラ化を図ることができる。例えば、食品分野において炭酸カルシウム組成物やピロリン酸第二鉄組成物を牛乳、乳酸飲料、清涼飲料、炭酸飲料などの添加することにより、分散安定性に優れたカルシウム強化飲料などを製造することができる。本発明のミネラル組成物の食品への添加量に関しては、特に固く、金属塩の種類、添加する食品および飼料の形らびにヒトおよび家畜の性別および年齢などに適宜決定すればよい。

本発明のミネラル組成物を含有する飼料としては、例えば、ペット、家畜、養殖魚などの餌などがあげられる。

本発明におけるミネラル組成物を含有する化粧では、化粧水、乳液、浴用剤、クレンジング剤、洗顔剤、歯磨剤などがあげられる。中でも、特に浴においては主剤となる炭酸カルシウムなどの塩類加ること浴槽を傷めるということを抑制できる。

以下に実施例に基づいて本発明を具体的に説明実施例1

塩化第二鉄6水和物13kgおよび酵素分解レシチンレシチンL:太陽化学(株)製、商品名}0.3kgに交換水60kgに溶解して鉄溶液を調製した。

ピロリン酸四ナトリウム(10水和物)20kgを交換水500kgに溶解したピロリン酸溶液中に、攪拌しながら鉄溶液を添加し、混合液のpHを調整する。

解レシチン複合体8.2kg(乾燥重量換算)を回収し、イオン交換水中に再懸濁して10%ピロリン酸第二鉄スラリー(生成物I)を得た。

比較例1

塩化第二鉄6水和物13kgをイオン交換水60kgに溶解して鉄溶液を調製した。

ピロリン酸四ナトリウム(10水和物)20kgをイオン交換水500kgに溶解したピロリン酸溶液中に、攪拌下で前記で得られた鉄溶液を徐々に添加して混合液のpHを3.0に調整した。

次に、実施例1と同様の手法によって固-液分離を行ない、固相部のピロリン酸第二鉄8kg(乾燥重量換算)を回収し、イオン交換水中に再懸濁して10%ピロリン酸第二鉄スラリー(対照品A)を得た。

比較例2

実施例1において、酵素分解レシチンをショ糖脂肪酸エステル(リョートーシュガーエステルS-1570;三菱化学(株)製、商品名)に置き換えたほかは、実施例1と同様にして10%ピロリン酸第二鉄スラリー(対照品B)を得た。

実施例1および比較例1~2で得られた生成物Iおよび対照品A~Bの物性として、水分散性および粒径分布を以下の方法に従って調べた。

【水分散性】

実施例1および比較例1~2で得られた生成物Iおよび対照品A~B(10%ピロリン酸第二鉄スラリー)100gに、市販牛乳900gを添加し、ピロリン酸第二鉄の濃度を1%とした際の沈降性を経時的に調べた。

その結果、対照品Aは、静置後10分ではほぼ100%が沈降し、対照品Bは6時間後に約90%が沈降した。

これに対して、実施例1で得られた生成物Iは、500時間経過後も一切沈降を生じなかった。

【粒径分布】

粒径分布は、生成物Iおよび対照品A~B(10%ピロリン酸第二鉄スラリー)をそれぞれレーザー回折粒度分布測定装置(SYMPATEC社製、商品名:HELOS)によって測定した。その結果を図1に示す。図1において、

(A)、(B)および(C)は、それぞれ生成物I、対照品Aおよび対照品Bの粒径分布を示すグラフである。

図1に示された粒径分布および水分散性の結果から、比較例1で得られた対照品A(粒径分布:0.2~5 μm)および比較例2で得られた対照品B(粒径分布:0.2~3 μm)と対比して、実施例1で得られた生成物I(粒径分布:0.01~0.3 μm)は、非常に小さい粒子径を有することから、水中に均一に分散していることがわかる。

このことから、実施例1によれば、安定な鉄分散性

オン交換水120kgに溶解してカルシウム溶液を調製した。

炭酸ナトリウム11kgおよびポリグリセリン脂肪酸テル(サンソフトA-12E;太陽化学(株)製、重14kgをイオン交換水250kgに溶解した溶解中に、得られたカルシウム溶液を攪拌下で徐々に添加し、液のpHを9.0に調整した。

中和反応による炭酸カルシウムの造塩反応が終了後、遠心分離(3000 \times g、5分間)によって固-液分離を行なって固相部の炭酸カルシウム10kg(乾燥重量換算)を回収し、イオン交換水に再懸濁して10%炭

比較例3

塩化カルシウム2水和物20kgをイオン交換水100kgに溶解してカルシウム溶液を調製した。

炭酸ナトリウム11kgをイオン交換水250kgに溶解中に、前記で得られたカルシウム溶液を攪拌下に添加し、混合液のpHを9.0に調した。

中和反応による炭酸カルシウムの造塩が終了し、遠心分離(3000 \times g、5分間)によって固-液分離になって固相部の炭酸カルシウム8kg(乾燥重量換算)を回収し、イオン交換水に再懸濁して10%炭酸カルシウムスラリー(対照品C)を得た。

次に、実施例2で得られた生成物IIおよび比較例3で得られた対照品C(10%炭酸カルシウムスラリー)の明性を以下の方法に従って調べた。

【透明性】

実施例2で得られた生成物IIまたは比較例3で得られた対照品C(10%炭酸カルシウムスラリー)200gをポリビニルアルコール(和光純薬(株)製)の溶液200重量部中に分散させた後、ガラス表面に1mmとなるように塗布し、120℃オーブン中で乾燥、得られた塗膜の透明性を目視により観察した。

その結果、実施例2で得られた生成物IIは、良好な透明性を有したが、比較例3で得られた対照品Cは、凝集がまだら状に生じており、十分な透明性を示さなかった。

実施例3

炭酸ナトリウム10g、炭酸水素ナトリウム7gおよび黄色4号(三栄源エフ・エフ・アイ社製、化学名:タートラジン)0.02gを40℃の温水100リットル中に溶解して浴用剤液を調製した。

該浴用剤液中に、実施例2で得られた生成物Iまたは比較例3で得られた対照品C(10%炭酸カルシウムスラリー)50mlを添加し、静置時の炭酸カルシウムの沈降を観察した。

その結果、実施例2で得られた生成物Iは、良好な透明性を示したが、比較例3で得られた対照品Cは、凝集がまだら状に生じており、十分な透明性を示さなかった。

場合（実施例3）には、100時間以上経過しても沈殿を生じなかった。

実施例4

ピロリン酸第二鉄90g、モノミリスチン酸ペンタグリセリン（重合度3～11のポリグリセリンの含量：94重量%）27gおよび酵素含有レシチン8gをイオン交換水883kgに溶解し、ホモミキサーにて十分に攪拌、分散し、10%ピロリン酸第二鉄組成物懸濁液（生成物III）1.0kgを得た。

実施例5

ピロリン酸第二鉄90g、モノミリスチン酸ペンタグリセリン（重合度3～11のポリグリセリンの含量：94重量%）22.5gおよび酵素分解レシチン4.5gをイオン交換水883kgに溶解し、ホモミキサーにて十分に攪拌、分散し、10%ピロリン酸第二鉄組成物懸濁液（生成物IV）1.0kgを得た。

実施例6

塩化第二鉄6水和物1.3kgおよび酵素分解レシチン30gをイオン交換水5kgに溶解して鉄溶液を調製した。

ピロリン酸四ナトリウム10水和物2kgおよびモノミリスチン酸ペンタグリセリン（重合度3～11のポリグリセリンの含量：94重量%）170gをイオン交換水50kgに溶解したピロリン酸溶液中に攪拌下、前記で得られた鉄溶液を徐々に添加し、混合物のpHを3.0に調整した。

中和反応によってピロリン酸第二鉄の造塩が終了した後、遠心分離（3000×g、5分間）によって固-液分離を行ない、固相部のピロリン酸第二鉄組成物860g（乾燥重量換算）を回収し、一部をイオン交換水に再懸濁して、10%ピロリン酸第二鉄組成物懸濁液（生成物V）4300gを得た。

得られた生成物Vに含まれるピロリン酸第二鉄の粒径分布を、実施例1と同様にして調べたところ、0.01～0.3μmであった。

さらに残りの生成物Vを水で希釈し、20%ピロリン酸第二鉄組成物液とした後、スプレードライ法にて乾燥し、ピロリン酸第二鉄組成物粉末（生成物VI）410gを得た。

比較例4

塩化第二鉄6水和物1.3kgをイオン交換水5kgに溶解して鉄溶液を調製した。

ピロリン酸四ナトリウム10水和物2kgをイオン交換水5kgに溶解したピロリン酸溶液中に攪拌下で、前記で得られた鉄溶液を徐々に添加し、混合液のpHを3.0に調整した。

次に、実施例4と同様にして固-液分離を行ない、固相部のピロリン酸第二鉄0.78kg（乾燥重量換算）し、イオン交換水に再懸濁して10%ピロリン酸第二鉄スラリー（対照品D）を得た。

得られた対照品Dに含まれるピロリン酸第二鉄の粒径分布を、実施例1と同様にして調べたところ、0.2～0.3μmであった。

比較例5

比較例4で得られた対照品D（10%ピロリン酸第二鉄スラリー）2.0kgに酵素分解レシチン30gを添加し、十分に攪拌し、酵素分解レシチン含有10%ピロリン酸第二鉄スラリー（対照品E）2.02kgを得た。

試験例1【各種鉄剤投与による血清鉄の測定】

10週齢のSD系雄ラット1群10匹を18時間絶食させた後、実施例4～6で得られた生成物III～Vと比較例4および5で得られた対照品DおよびEをそれぞれに溶かし、ラット1匹あたり2mg鉄/kg相当量にし、ゾルデにてラットに強制経口投与した。

また、ブランクとして水だけを前記と同様にラットに強制経口投与した。投与後、0.5、1、2、4または8時間後に頸静脈から採血を行ない、速やかに血清を分離した後、International Committee for Standardization in Hematologyの標準法に従って血清中における（血清鉄）濃度を測定した。その結果を図2に示す。図2において、a、b、c、d、eおよびfはそれぞれ生成物III、生成物IV、生成物V、対照品D、対照品Eおよび水のデータを示す。

図2に示された結果から、血清中の血清鉄濃度変化は、比較例4および5で得られた対照品DおよびEでは、投与後30分から1時間で最高血清鉄濃度を示した後、急激に減少したことがわかる。

これに対して、実施例4～6で得られた生成物Vでは、2時間後に最高血清鉄濃度を示した後、徐々に減少することがわかる。

次に、鉄剤投与後0.5時間から8時間の血清鉄濃度を示す曲線下面積を表1に示す。

表 1

項 目	最高血中濃度 ($\mu\text{g/dl}$)	投与8時間後 の血清鉄濃度 ($\mu\text{g/dl}$)	投与後0.5～8時間の 血清鉄曲線下面積 [($\mu\text{g/dl}$)・Hour]
生成物III	380 (2)	137	1853
生成物IV	371 (2)	171	2003
生成物V	389 (2)	194	2114
対照品D	340 (0.5)	128	1460
対照品E	185 (1)	110	1069
水	117	113	853

(注)

() : 括弧内は、最高血中濃度到達時間 (Hour)

表1に示された結果から明らかなように、生成物III～Vの血清鉄の曲線下面積は、対照品D～Eと対比して、危険率5%で有意に高値を示した。

すなわち、鉄剤投与により、血清鉄濃度が上昇することから、生成物III～Vは、対照品D～Eと対比して、明らかに鉄吸収性が高く、また血清鉄濃度の低下が緩やかで8時間後でも高い血清鉄濃度を維持していることから、優れた徐放性が発現されていることがわかる。

試験例2【反復投与による胃耐容性試験】

10週齢のSD系雄ラット1群11匹を48時間絶食させた後、実施例5で得られた生成物IVとと比較例4で得られた対照品D、さらに市販の硫酸第一鉄をそれぞれ蒸留水に溶かし、ラット1匹あたり30mg鉄/kg相当量にしたも

のをゾンデにて24時間以内に3回ラットに強制経口した。

最終投与5時間後に、胃を摘出し、Adam法に、潰瘍形成の程度を示す胃耐容性の評価を行なった。評価結果を表2に示す。

なお、表2中の評価数値は、以下のことを意味

0:潰瘍形成なし

1:出血帯あり

30 2:1～5個の小さい潰瘍(直径3mm以下)

3:1～5個の小さい潰瘍または1個の大きい潰瘍

4:数個の大きい潰瘍

5:穴の開いた潰瘍あり

表 2

ラットNo.	生成物IV	対照品D	硫酸第一鉄
1	0	0	1
2	0	0	1
3	0	1	2
4	0	0	2
5	0	0	1
6	0	1	1
7	0	0	0
8	0	1	1
9	0	2	1
10	0	1	1
11	0	0	1
平 均	0	0.5	1.2
標準偏差	0	0.5	0.6

表2に示された結果から明らかなように、対照品Dでは、一部胃潰瘍の形成が観察されたが、生成物IVでは病変が認められなかった。

即ち、生成物IVは、対照品Dよりも消化管に対する影響が小さいことがわかる。

試験例3

実施例6で得られた生成物Vおよび比較例4で得られた対照品Dを水で50倍に希釈することによって得られた各試験液をレーザー回折粒度分布測定装置（SYMPATEC社製、商品名：HELOS）にて粒径分布を調べた。その結果を図3に示す。なお、図3において、（A）および（B）は、それぞれ生成物Vおよび対照品Dの粒径分布を示すグラフである。

* 図3に示された結果および表2に示された結果から明らかなように、実施例6で得られた生成物V（粒度分布：0.01～0.3 μ m）は、比較例4で得られた対照（粒度分布：0.2～5 μ m）と比較して、数段に小さい粒子を有していることから、高い体内吸収性を呈すであると考えられる。

試験例4

実施例4で得られた生成物IIIと市販のヘム鉄、それぞれ鉄含量が2mgとなるように市販の牛乳100mlを溶解させたのち、10名のパネリストにより、異臭について官能試験を行なった。その評価表3に示す。

*
表 3

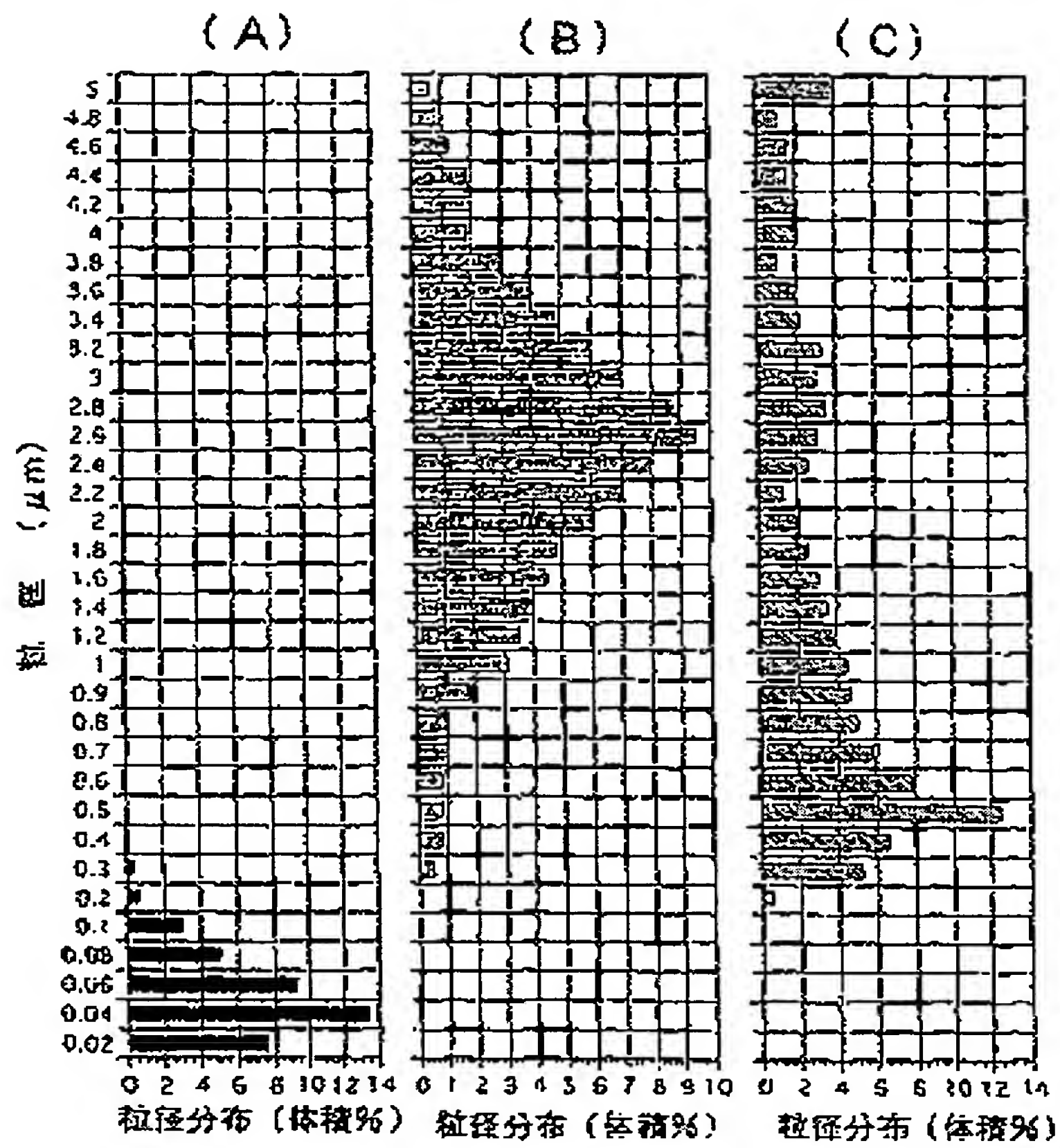
項 目	異 味 (人数)			異 臭 (人数)		
	強い	弱い	殆どなし	強い	弱い	殆どなし
生成物 III	0	2	8	0	1	9
ヘム鉄	3	6	1	4	4	2

表3に示された結果から明らかなように、生成物IIIは、ヘム鉄と比較して、異味、異臭の少ないことがわかる。

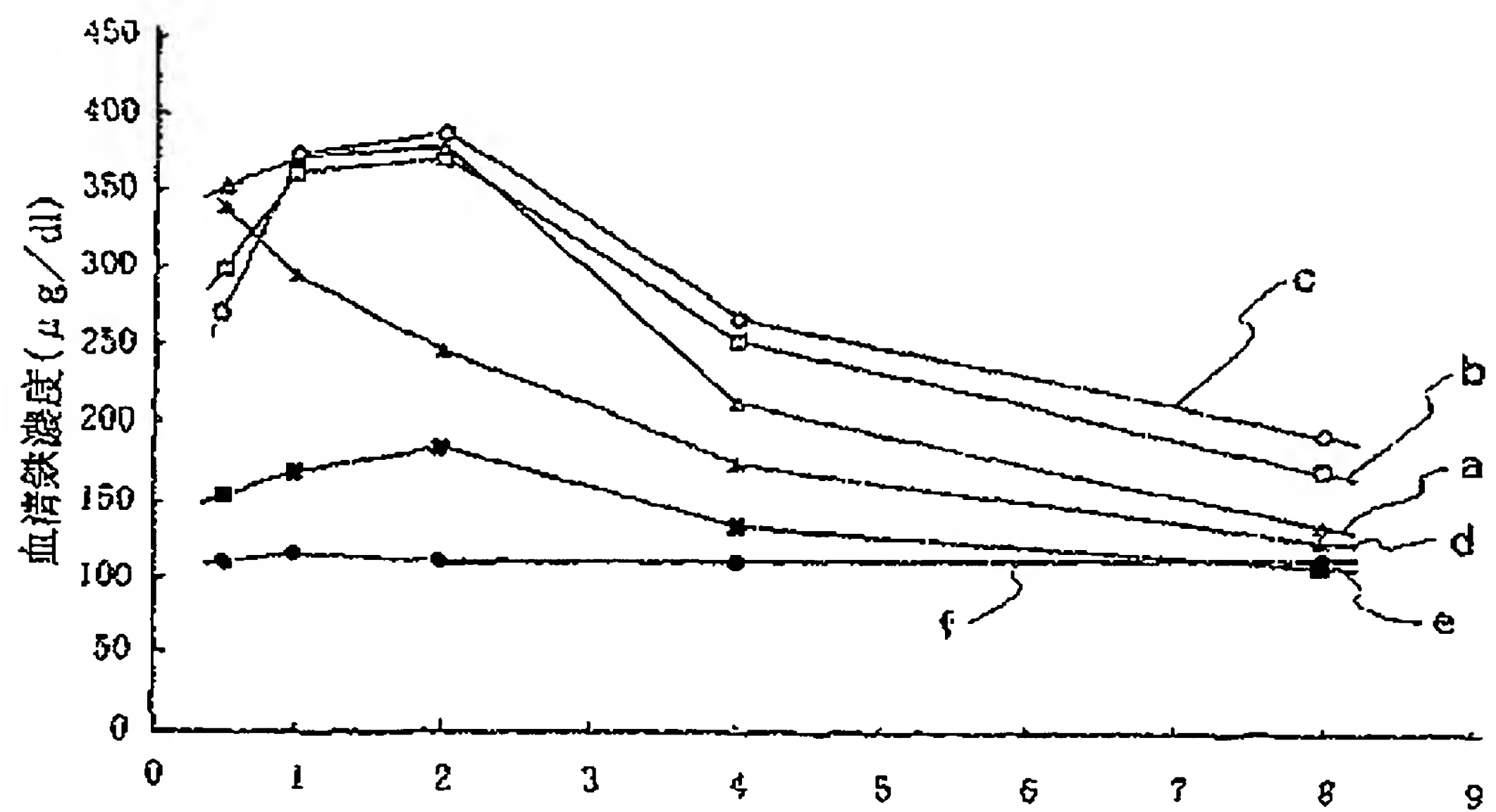
試験例1

実施例1で得られた生成物Iと市販のヘム鉄、それぞれ鉄含量が2mgとなるように市販の牛乳100mlを溶解させたのち、10名のパネリストにより、異臭について官能試験を行なった。その評価表3に示す。

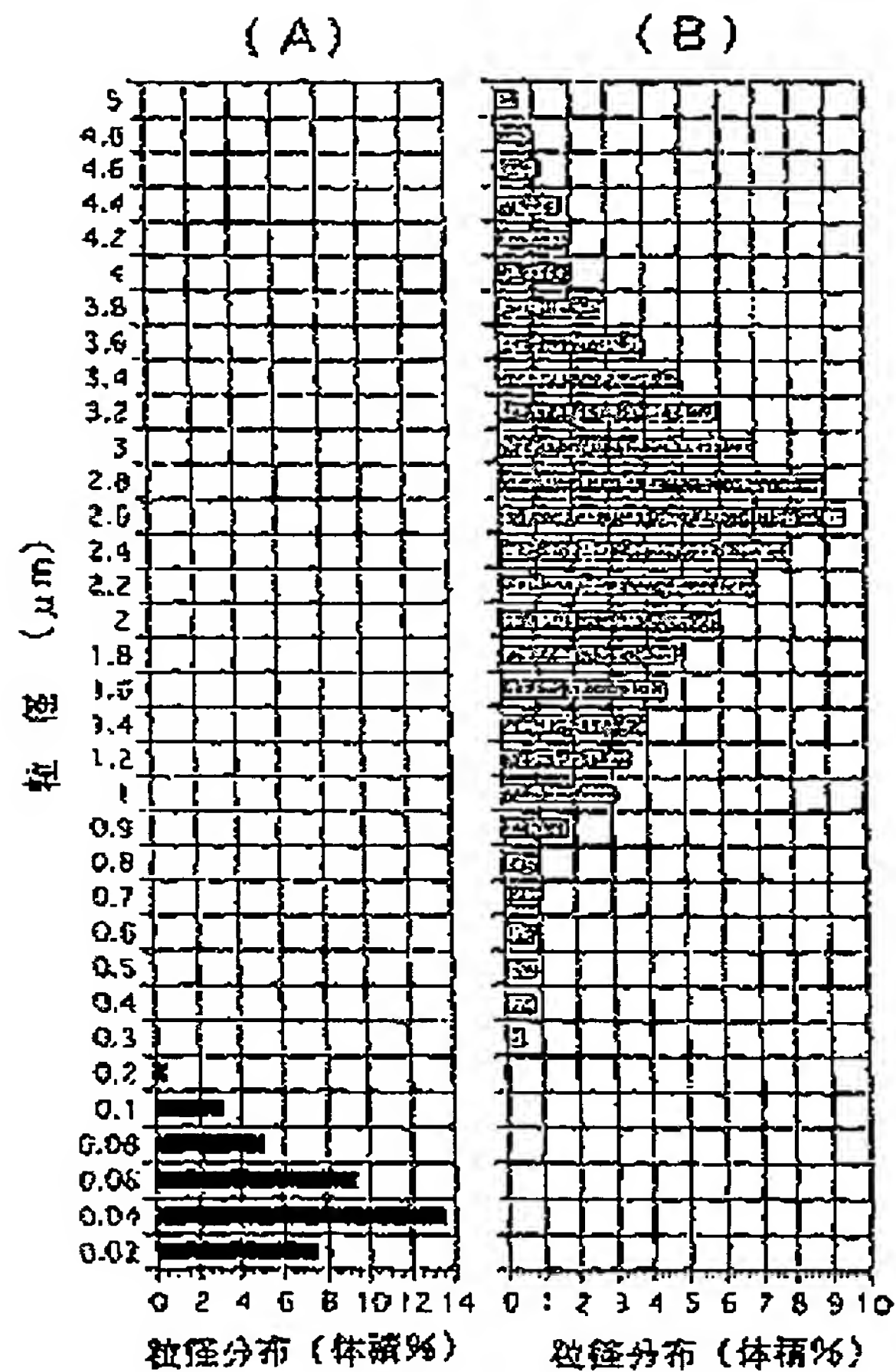
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
A61K 33/26

識別記号

F I
A61K 33/26

(72)発明者 山崎 義文
三重県四日市市赤堀新町9番5号 太陽
化学株式会社内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

(56)参考文献 特開 平9-238645(JP, A)
特開 平9-173028(JP, A)

A23L 1/29 - 1/308
A23L 2/00 - 2/84
A61K 7/00 - 29/04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.